

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

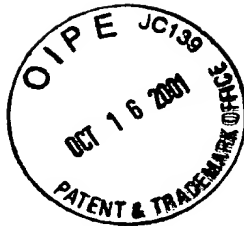
Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

CF015586 US/kh



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 7月25日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-223642

出 願 人

Applicant(s):

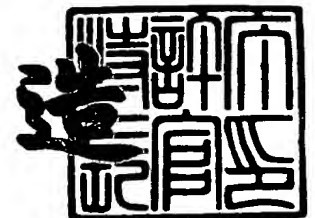
キヤノン株式会社

RECEIVED
OCT 17 2001
TC 1700

2001年 8月17日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3073152

【書類名】 特許願

【整理番号】 4269001

【提出日】 平成12年 7月25日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C23C 28/04

【発明の名称】 細孔を有する構造体の製造方法

【請求項の数】 14

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 伊東 美紀

【特許出願人】

 【識別番号】 000001007

 【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

 【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

 【識別番号】 100069017

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 渡辺 徳廣

 【電話番号】 03-3918-6686

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 015417

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9703886

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 細孔を有する構造体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液を配向規制力を持った基板上に塗布する工程と、該基板を乾燥する工程とを含むことを特徴とする細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 2】 ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液を配向規制力を持った基板上の任意の位置に任意の形状で選択的に塗布する工程と、該基板を乾燥する工程により、パターンニングされた一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体を得ることを特徴とする請求項 1 記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 3】 前記配向規制力をもった基板がシリコン単結晶の (1 1 0) 面であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 4】 前記基板が基板表面に高分子化合物を形成しラビング処理をした基板であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 5】 前記基板が基板表面に高分子化合物のラングミュアーブロジェット膜を形成した基板であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 6】 前記基板への界面活性剤溶液の塗布がペンリソグラフィー法で行われることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 7】 前記基板への界面活性剤溶液の塗布がインクジェット法で行われることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 8】 ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液を配向規制力を持った基板上に塗布する工程と、該基板を乾燥する工程と、該界面活性剤を除去する工程を含むことを特徴とする細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 9】 ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液を配向規制力を持

った基板上の任意の位置に任意の形状で選択的に塗布する工程と、該基板を乾燥する工程と、該界面活性剤を除去する工程により、パターニングされた一軸配向性の細孔構造を有するメソポーラスシリカを得ることを特徴とする請求項 8 記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 1 0】 前記配向規制力をもった基板がシリコン単結晶の（1 1 0）面であることを特徴とする請求項 8 または 9 記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 1 1】 前記基板が基板表面に高分子化合物を形成しラビング処理を施した基板であることを特徴とする請求項 8 または 9 記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 1 2】 前記基板が基板表面に高分子化合物のラングミュアープロジェット膜を形成した基板であることを特徴とする請求項 8 または 9 記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 1 3】 前記基板への界面活性剤溶液の塗布がペンリソグラフィ法で行われることを特徴とする請求項 8 乃至 1 2 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 1 4】 前記基板への界面活性剤溶液の塗布がインクジェット法で行われることを特徴とする請求項 8 乃至 1 2 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は細孔を有する構造体の製造方法に関し、より詳しくは、触媒や吸着剤等に用いられる無機酸化物多孔体の応用に関連し、特に所望の方向に管状細孔の配向方向が制御された、シリカメソ構造体及びメソポーラスシリカを基板上の所望の位置において所望の形状にパターニングする技術に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

多孔質材料は、吸着、分離など様々な分野で利用されている。IUPACによ

れば、多孔体は、細孔径が 2 nm 以下のマイクロポーラス、2 ～ 5 0 nm のメソポーラス、5 0 nm 以上のマクロポーラスに分類される。

【 0 0 0 3 】

マイクロポーラスな多孔体には天然のアルミノケイ酸塩、合成アルミノケイ酸塩等のゼオライト、金属リン酸塩等が知られている。これらは、細孔のサイズを利用した選択的吸着、形状選択的触媒反応、分子サイズの反応容器として利用されている。報告されているマイクロポーラスクリスタルにおいては、細孔径は最大で 1. 5 nm 程度であり、さらに径の大きな固体の合成はマイクロポアには吸着できないような嵩高い化合物の吸着、反応を行うために重要な課題である。

【 0 0 0 4 】

この様な大きなポアを有する物質としてシリカゲル、ピラー化粘土等が知られていたが、これらにおいては細孔径の分布が広く、細孔径の制御が問題であった。

この様な背景の中、径の揃ったメソポアが蜂の巣状に配列した構造を有するメソポーラスシリカの合成が、ほぼ同時に異なる二つの方法で開発された。

【 0 0 0 5 】

一方は、“Nature” 第 3 5 9 巻 7 1 0 頁に記載されているような界面活性剤の存在下においてケイ素のアルコキシドを加水分解させて合成される MCM-4 1 と呼ばれる物質であり、他方は、“Journal of Chemical Society Chemical Communications” の 1 9 9 3 巻 6 8 0 頁に記載されているような、層状ケイ酸の一種であるカネマイトの層間にアルキルアンモニウムをインターカレートさせて合成される FSM-1 6 と呼ばれる物質である。

【 0 0 0 6 】

この両者ともに、界面活性剤の集合体が鋳型となってシリカの構造制御が行われていると考えられている。

これらの物質は、ゼオライトのポアに入らないような嵩高い分子に対する触媒や吸着剤として非常に有用な材料である。

【 0 0 0 7 】

このような規則的な細孔構造を有するメソポーラスシリカは、種々のマクロスコピックな形態を示すことが知られている。例示すると、薄膜、ファイバー、微小球、モノリスなどが挙げられる。これらの多様な形態制御が可能であるがゆえに、メソポーラスシリカは、触媒、吸着剤以外に、光学材料や電子材料等の機能性材料への応用が期待されている。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

ひとつめの課題は、これらの材料を基板上に均一に保持する技術である。

基板上に均一なメソポーラスシリカ薄膜を作成する方法としては、例えば“Chemical Communications”の1996巻1149頁に記載されているようなスピコートによる方法、“Nature”第389巻364頁に記載されているようなディップコートによる方法、“Nature”第379巻703頁に記載されているような固体表面に膜を析出させる方法等がある。

【 0 0 0 9 】

しかし、スピコート膜等の場合には膜全体にわたってのメソ構造体の方向性がなく、ポアを配向させることができない。また、一方シリカメソ構造体を基板上に析出させる方法の場合には形成される膜の基板依存性が大きく、方向性を持った膜の形成は雲母やグラファイトのへき開面、及びシリコン単結晶の(110)面のような原子レベルでの秩序性のある基板に限られている。

【 0 0 1 0 】

このため、任意の基板上に配向性を有するメソポーラスシリカ薄膜を形成する技術が求められていた。

これを解決するための技術として、例えば“Chemistry of Materials”第11巻1609頁に記載されているような、表面に高分子化合物薄膜を形成し、これに対しラビング処理を施した基板を用いるといった方法が提案されている。

【 0 0 1 1 】

また、従来のシリカメソ構造体の薄膜は、そのマクロスコピックな形状が制御

されておらず、デバイス等に応用するためには、上記任意の基板上において、シリカメソ構造体が、任意の形状にパターニングされている必要がある。

【 0 0 1 2 】

この課題を解決する技術として、“Nature” 第 4 0 5 巻 5 6 頁にペンによるリソグラフィーやインクジェット印刷を用いてパターニングする技術が発表されている。

しかし、“Nature” 第 4 0 5 巻 5 6 頁記載の報告では、メソ構造体が基板上にパターニングされているが、ポアの形状はキュービック形状であり、ヘキサゴナル構造ではない。つまり、メソ構造体の方向性はなく、ポアは等方的である。光学材料や電子材料への応用を考えた場合、このポアの一軸配向性に基づく構造の異方性は非常に重要である。

【 0 0 1 3 】

つまり、シリカメソ構造体の薄膜をデバイス等に応用するためには、任意の基板上において、シリカメソ構造体、及び、メソポーラスシリカが一軸配向性の細孔構造を有し、かつ任意の形状にパターニングされている必要がある。

【 0 0 1 4 】

本発明は、上記問題点に鑑みなされたもので、任意の基板上の任意の位置に、任意の形状で作成された、一軸配向性の細孔構造を有する連続性、均一性の高い構造体、特にシリカメソ構造体及びメソポーラスシリカの製造方法を提供するものである。

【 0 0 1 5 】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液を配向規制力を持った基板上に塗布する工程と、該基板を乾燥する工程とを含むことを特徴とする細孔を有する構造体の製造方法である。

【 0 0 1 6 】

特に、ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液を配向規制力を持った基板上の任意の位置に任意の形状で選択的に塗布する工程と、該基板を乾燥する工程により、パターニングされた一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体を得

ることを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

また、本発明は、ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液を配向規制力を持った基板上に塗布する工程と、該基板を乾燥する工程と、該界面活性剤を除去する工程を含むことを特徴とする細孔を有する構造体の製造方法である。

【 0 0 1 8 】

特に、ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液を配向規制力を持った基板の上の任意の位置に任意の形状で選択的に塗布する工程と、該基板を乾燥する工程と、該界面活性剤を除去する工程により、パターンニングされた一軸配向性の細孔構造を有するメソポーラスシリカを得ることを特徴とする。

【 0 0 1 9 】

また、前記配向規制力をもった基板がシリコン単結晶の (1 1 0) 面であることを特徴とする。

また、前記基板が基板表面に高分子化合物を形成しラビング処理をした基板であることを特徴とする。

また、前記基板が基板表面に高分子化合物のラングミュアープロジェクト膜を形成した基板であることを特徴とする。

また、基板への界面活性剤溶液の塗布がペンリソグラフィ法で行われることを特徴とする。

また、基板への界面活性剤溶液の塗布がインクジェット法で行われることを特徴とする。

【 0 0 2 0 】

【発明の実施の形態】

以下、実施態様を用いて本発明を説明する。

本発明は、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体のパターンニング方法において、ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液を配向規制力を持った基板の上の任意の位置に任意の形状で選択的に塗布する工程と該基板を乾燥する工程からなることを特徴とする。

【 0 0 2 1 】

また、一軸配向性の細孔構造を有するメソポーラスシリカのパターンニング方法において、ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液を配向規制力を持った基板上の任意の位置に任意の形状で選択的に塗布する工程と該基板を乾燥する工程と該界面活性剤を除去する工程からなることを特徴とする。

【 0 0 2 2 】

本発明のシリカメソ構造体薄膜を形成する基板には、雲母やグラファイトのへき開面、及びシリコン単結晶の（1 1 0）面のような原子レベルでの秩序性のある基板を用いることが好ましい。上述のような基板の場合はそれ自体が配向規制力を持っているため洗浄のみで使用出来、簡便である。

【 0 0 2 3 】

ただし、上述の基板以外の任意の基板を用いたい場合は、その表面に高分子化合物薄膜が形成されていて、さらにこれに対してラビング処理を施したものをを用いればよい。

【 0 0 2 4 】

高分子化合物薄膜を形成する基板の材質に特に限定はないが、酸性条件に対して安定なものが好ましい。例示すると、石英ガラス、セラミクス、樹脂等が使用可能である。

【 0 0 2 5 】

ラビング処理は、スピンコート等の手法により基板上にポリマーのコーティングを施し、これを布でラビングする方法が用いられる。通常、ラビング布はローラーに巻き付けられていて、回転するローラーを基板表面に接触させてラビングを行う。

【 0 0 2 6 】

また、本発明によれば、ラビングを施した高分子化合物薄膜のかわりに高分子化合物のラングミュアーブロッジェット膜（LB膜）を用いてもよい。ラビングを施した高分子化合物薄膜を作成する場合より、LB膜作成の方が作成時間はかかるが、より基板表面を均一にすることが出来る。ラビング法ではラビングローラーの質によって傷等の問題があるが、LB膜を用いれば非常に欠陥の少ない基板表面が得られる。

【 0 0 2 7 】

よって、後に説明する反応溶液塗布の際も基板全面が均一なため、パターンニング位置によるシリカメソ構造体、及びメソポーラスシリカの構造等の質のばらつきも少なく出来る。

【 0 0 2 8 】

L B 膜は、水面上に展開された単分子膜を基板上に移しとった膜であり、成膜を繰り返すことで所望の層数の膜を形成することができる。

本発明でいう L B 膜とは、基板上に形成された L B 膜に熱処理等の処理を施し、累積構造を保ったままで化学構造を変化させた L B 膜誘導体の単分子累積膜を包含する。

【 0 0 2 9 】

L B 膜の成膜には一般的な方法が用いられる。

一般的な L B 膜の成膜装置を模式的に図 1 に示す。図 1 において、1 1 は純水 1 2 を満たした水槽である。1 3 は固定バリアであり、不図示の表面圧センサーがつけられている。水面上の単分子層 1 6 は、目的の物質または目的物質前駆体の溶解した液体を可動バリア 1 4 との間の領域の水面上に滴下することで形成され、可動バリア 1 4 の移動によって表面圧が印加される構造になっている。可動バリアは、基板に膜を成膜する間一定の表面圧が印加されるように表面圧センサーによってその位置が制御されている。

【 0 0 3 0 】

純水は不図示の給水装置、及び排水装置により常に清浄なものが供給される様になっている。

水槽 1 1 には一部窪みが設けられており、この位置に基板 1 5 が保持され、不図示の並進装置によって一定の速度で上下する構造になっている。水面上の膜は基板が水中に入っていく際、及び引き上げられる際に基板上に移し取られる。

【 0 0 3 1 】

本発明で用いられる L B 膜はこの様な装置を用いて、水面上に展開された単分子層に表面圧をかけながら、基板を水中に出し入れすることで基板上に 1 層ずつ単分子層を形成することにより得られる。

【 0 0 3 2 】

膜の形態、及び性質は、表面圧、基板の押し込み／引き上げの際の移動速度、及び層数でコントロールされる。成膜の際の表面圧は、表面積－表面圧曲線から最適な条件が決定されるが、一般的には数 mN/m から数十 mN/m の値である。また、基板の移動速度は、一般的には数 mm/分 ～数百 mm/分 である。

【 0 0 3 3 】

L B 膜の成膜方法は、以上述べたような方法が一般的であるが、本発明に用いられる L B 膜の成膜方法はこれに限定されず、例えば、サブフェイズである水の流動を用いるような方法を用いることもできる。

L B 膜を成膜する基板の材質にも特に限定はなく、酸性条件に対して安定なものが好ましい。例示すると、石英ガラス、セラミクス、樹脂等が使用可能である。

【 0 0 3 4 】

次に本発明のシリカメソ構造体の形成に用いる反応溶液について説明する。

反応溶液には溶媒としてアルコール／水、例えばエタノール／水の混合溶媒を用いる。反応溶液は界面活性剤及び、ケイ素のアルコキシドを溶解できればこれに限らない。

【 0 0 3 5 】

前記溶媒に界面活性剤が臨界ミセル濃度より低い濃度で添加される。

さらに塩酸等の酸を混合することで SiO_2 の等電点である $\text{pH} = 2$ に調整したものにテトラエトキシシラン、テトラメトキシシランのようなケイ素のアルコキシドを混合しシリカゾルを調整する。

【 0 0 3 6 】

界面活性剤は、4級アルキルアンモニウムのようなカチオン性界面活性剤、ポリエチレンオキシド等を親水基として含む非イオン性界面活性剤等の中から適宜選択される。使用する界面活性剤分子の長さは、目的のメソ構造の細孔径に応じて決められる。また、界面活性剤ミセルの径を大きくするために、メシチレンのような添加物を加えても良い。

【 0 0 3 7 】

酸性側、特に等電点の近くでは SiO_2 の沈殿の発生速度は小さく、塩基性条件の下での反応の場合のようにアルコキシドの添加後瞬間的に沈殿が発生することはない。

【 0 0 3 8 】

次に、本発明によるシリカメソ構造体のパターニングについて説明する。

パターニングは反応溶液を基板上に塗布し反応、乾燥させることで行う。例えば、ライン形状のような連続したパターンを塗布したい場合はペンリソグラフィー法が有効である。

【 0 0 3 9 】

これは、反応溶液をインクのように使い、ペン先から塗布しラインを描くもので、ペン形状、ペンや基板の移動速度、ペンへの流体供給速度等を変化させることで、自由にライン幅を変化させることが可能であり、現在 μm オーダーから mm オーダーまでのライン幅で描くことが可能である。直線、曲線等任意のパターンを描くことが可能であり、基板に塗布された反応溶液の広がりが重なるようにすれば、面状のパターニングも可能である。

【 0 0 4 0 】

また、不連続なドット形状のパターンを描きたい場合は、インクジェット法がさらに有効である。これは、反応溶液をインクのように使い、インクジェットノズルから一定量を液滴として吐出し塗布するものである。また、基板に着弾した反応溶液の広がり重なるように塗布すれば、ライン状のパターニングも面状のパターニングも可能である。

【 0 0 4 1 】

現在インクジェット法による一液滴の吐出量は数 μl からコントロールが可能で、非常に微小なドットを形成することが可能であり、微小なドット形状のパターニングの際に有利である。

【 0 0 4 2 】

さらに、これらのペンリソグラフィー法、インクジェット法等の塗布方法はCAD等コンピュータシステムを使うことによって容易に所望のパターンを決めることが出来る。よって、マスクを変えるといった通常のフォトリソのパターニン

グとは異なり、多種なパターンを多種な基板に形成する場合、生産効率上非常に有利である。

以上のように反応溶液の塗布は、所望のパターンに選択的に塗布できる方法であればよく、上記の方法に限定されるものではない。

【 0 0 4 3 】

次にメソ構造体の形成方法について説明する。

前記塗布方法によって前記基板上に塗布された反応溶液は溶媒が蒸発し、界面活性剤の濃度が臨界ミセル濃度を超え、界面活性剤の自己集合が始まり、さらに溶媒が蒸発することでシリカー界面活性剤の自己組織化が促進される。

【 0 0 4 4 】

このとき、前記基板を用いたことにより、メソ構造は配向性を持って組織化し、一軸配向性の細孔構造を有し、かつ任意の形状にパターンニングされたメソ構造体を得られる。

さらに本発明では、このシリカメソ構造体から、細孔中に存在するテンプレートの界面活性剤ミセルを除去することでメソポーラスシリカを作成することができる。

【 0 0 4 5 】

界面活性剤の除去には、焼成、溶剤による抽出等が用いられる。

例えば、空气中、350℃で10時間焼成することによって、メソ構造、及びその一軸配向性をほとんど破壊することなくシリカメソ構造体から完全に界面活性剤を除去することができる。

【 0 0 4 6 】

また、溶剤抽出を用いると、100%の界面活性剤の除去は困難ではあるものの、焼成に耐えられない材質の基板上にメソポーラスシリカを形成することが可能である。

これら以外の方法であっても、シリカメソ構造及びその一軸配向性を破壊せずに界面活性剤を除去できる方法であれば適用することが可能である。

【 0 0 4 7 】

以上説明した本発明の要旨は、配向規制力を持った基板に、ペンリソグラフィ

一法、インクジェット法等の塗布方法で反応溶液をパターンニングし乾燥させることで、一軸配向性の細孔構造を有し、かつ任意の形状に選択的にパターンニングされたシリカメソ構造体及び、メソポーラスシリカを得るものである。

【 0 0 4 8 】

【実施例】

以下、実施例を用いてさらに詳細に本発明を説明するが、本発明は、実施例に限定されるものではなく、材料、反応条件等は、同様な構造のシリカメソ構造、及び、メソポーラスシリカが得られる範囲で自由に変えることが可能である。

【 0 0 4 9 】

実施例 1

本実施例は、シリコン単結晶の (1 1 0) 面を基板として用い、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体のパターン形成を行った例である。

まず、 $1 \sim 2 \Omega \text{ cm}$ の n 型シリコン (1 1 0) 基板の表面を HF 溶液で処理し、表面の酸化物を除去した。

次にテトラエトキシシラン (TEOS) : エタノール : 純水 : 塩酸をモル比で $1 : 3.8 : 1 : 5 \times 10^{-5}$ の割合で混合し、 60°C で 1 時間半還流した。

【 0 0 5 0 】

その後、エタノールに溶かしたポリオキシエチレン (1 0) ヘキサデシルエーテル $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{OH}]$ を加え、さらにエタノール、水、塩酸を加えて薄めて、最終的に TEOS : エタノール : 純水 : 塩酸 : ポリオキシエチレン (1 0) ヘキサデシルエーテルがモル比で $1 : 22 : 5 : 0.004 : 0.075$ になるように調整した。

【 0 0 5 1 】

この反応溶液をペンリソグラフィ法を使って前記基板上に図 2 のように塗布し、室温で乾燥させた。ペンリソグラフィの条件はペンオリフィス $50.0 \mu\text{m}$ 、基板スピード 2.5 cm/s 、流体供給速度 4.0 cm/s である。

【 0 0 5 2 】

この基板を空气中で乾燥後に観察すると、ペンリソグラフィによって塗布された領域のみに図 3 のように透明な薄膜が形成されていることが確認された。

この基板上にパターンニングされた透明薄膜に対してX線回折分析を行った。

【0053】

その結果、面間隔6.2nmの、ヘキサゴナル構造のシリカメソ構造体の(100)面に帰属される回折ピークが確認され、透明薄膜がヘキサゴナルな細孔構造を有するシリカメソ構造体であることが確かめられた。

このシリカメソ構造体薄膜中のメソチャンネルの一軸配向性を定量的に評価するために、面内X線回折分析による評価を行った。

【0054】

この方法は、“Chemistry of Materials”第11巻1609頁に記載されているような、基板に垂直な(110)面に起因するX線回折強度の面内回転依存性を測定するもので、メソチャンネルの配向方向とその分布を調べることができる。

【0055】

面内X線回折分析の結果、本実施例で作成されたシリカメソ構造体薄膜は一軸配向性を有しており、その配向方向の分布は半値幅が約29°であることが示された。

【0056】

よって、これらの結果から、本発明の方法によって、基板上の任意の位置に、任意の形状の、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体を形成できることが確認された。

【0057】

さらに、この一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体を作成した基板をマッフル炉に入れ、1℃/分の昇温速度で350℃まで昇温し、空气中で10時間焼成した。焼成後のシリカメソ構造体の形状には、焼成前と比較して大きな差異は認められなかった。

【0058】

さらに、焼成後のシリカメソ構造体の形成された基板のX線回折分析の結果、面間隔5.9nmの回折ピークが観測され、ヘキサゴナルな細孔構造が保持されていることが確かめられた。

【 0 0 5 9 】

また、赤外吸収スペクトル等の分析により、この焼成後の試料には界面活性剤に起因する有機物成分は残存していないことが確かめられ、メソポーラスシリカが形成されていることが確認された。

【 0 0 6 0 】

焼成後のパターンニングされたメソポーラスシリカに対しても面内X線回折分析を行い、(1 1 0) 面回折強度の面内回転角度依存性を調べたところ、配向方向の分布は半値幅が約 2 9° であり、このことから、本実施例で作成したシリカメソ構造体は、焼成後にも細孔構造の一軸配向性をほぼ完全に保持していることが確かめられた。

【 0 0 6 1 】

よって、これらの結果から、本発明の方法によって、基板上の任意の位置に、任意の形状の、一軸配向性の細孔構造を有するメソポーラスシリカを形成できることが確認された。

【 0 0 6 2 】

実施例 2

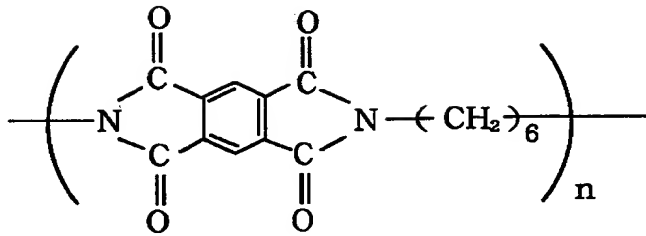
本実施例は、石英ガラス板上にポリマー薄膜を形成し、ラビング処理を施した基板を用いて、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体のパターン形成を行った例である。

【 0 0 6 3 】

まず、石英ガラス板をアセトン、イソプロピルアルコール、及び純水で洗浄し、オゾン発生装置中で表面をクリーニングした後に、前駆体であるポリアミク酸 A の NMP 溶液をスピンコートにより塗布し、2 0 0 °C で 1 時間焼成して、以下の構造を有するポリイミド A の薄膜を形成した。

【 0 0 6 4 】

【化 1】



(ポリイミド A)

【0 0 6 5】

これに対して、表 1 の条件で、基板全体に一方方向のラビング処理を施し、シリカメソ構造体を形成させるための基板として用いた。

【0 0 6 6】

【表 1】

表 1 ポリイミド A のラビング条件

布材質	ナイロン
ローラー径 (mm)	24
押し込み (mm)	0.4
回転数 (rpm)	1000
ステージ速度 (mm/min)	600
繰り返し回転	2

【0 0 6 7】

次に実施例 1 と同様に反応溶液を調整し、この反応溶液をインクジェット法を使って前記基板上に実施例 1 と同様なパターンで図 2 のように塗布し、室温で乾燥させた。2 2 は基板 2 1 上の反応溶液塗布パターンを示す。

【 0 0 6 8 】

この基板を空气中で乾燥後に観察すると、インクジェットノズルによって塗布された領域のみに図 3 のように透明な薄膜が形成されていることが確認された。

3 2 は基板 3 1 上の透明薄膜パターンを示す。

この基板上にパターニングされた透明薄膜に対して X 線回折分析を行ったところ実施例 1 とほぼ同様な結果が得られ、透明薄膜がヘキサゴナルな細孔構造を有するシリカメソ構造体であることが確かめられた。

【 0 0 6 9 】

また、このシリカメソ構造体中のメソチャンネルの一軸配向性を定量的に評価するために、実施例 1 と同様な方法で面内 X 線回折分析による評価を行った。

その結果、配向方向の分布は半値幅が約 13° であり、本発明の方法によって、基板上の任意の位置に、任意の形状の、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体を形成できることが確認された。

また、本発明における前記半値幅約 13° は実施例 1 と比較して非常に狭く、配向性が良好であることが確認された。

【 0 0 7 0 】

さらに、この一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体を作成した基板を実施例 1 と同様な方法で焼成したところ焼成後のシリカメソ構造体の形状には、焼成前と比較して大きな差異は認められなかった。

さらに、焼成後のシリカメソ構造体の形成された基板の X 線回折分析の結果、面間隔 5.9 nm の回折ピークが観測され、ヘキサゴナルな細孔構造が保持されていることが確かめられた。

【 0 0 7 1 】

また、赤外吸収スペクトル等の分析により、この焼成後の試料には界面活性剤に起因する有機物成分は残存していないことが確かめられ、メソポーラスシリカが形成されていることが確認された。

【 0 0 7 2 】

焼成後のパターニングされたメソポーラスシリカに対しても面内 X 線回折分析を行い、 (110) 面回折強度の面内回転角度依存性を調べたところ、配向方向

の分布は半値幅が約 13° であり、本実施例で作成したシリカメソ構造体は、焼成後にも細孔構造の一軸配向性をほぼ完全に保持していることが確かめられた。

【0073】

よって、本発明の方法により、基板上の任意の位置に、任意の形状の、一軸配向性の細孔構造を有するメソポーラスシリカを形成できることが確認された。

【0074】

実施例 3

本実施例は、実施例 2 で使用したものと同一構造のポリイミド A の LB 膜を形成した基板上を用いて、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体薄膜のパターン形成を行った例である。

【0075】

ポリアミック酸 A と N, N-ジメチルヘキサデシルアミンとを 1 : 2 のモル比で混合し、ポリアミック酸 A の N, N-ジメチルヘキサデシルアミン塩を作成した。これを N, N-ジメチルアセトアミドに溶解し 0.5 mM の溶液とし、この溶液を 20°C に保った LB 膜成膜装置の水面上に滴下した。水面上に形成された単分子膜は、 30 mN/m の一定の表面圧を印加しながら、 5.4 mm/min のディップ速度で基板上に移し取った。

【0076】

基板はアセトン、イソプロピルアルコール、及び純水で洗浄し、オゾン発生装置中で表面をクリーニングした石英ガラス基板を用いた。

基板上に 30 層のポリアミック酸アルキルアミン塩 LB 膜を成膜した後、窒素ガスフローの下で 300°C で 30 分間焼成してポリイミド A の LB 膜を形成した。ポリアミック酸の脱水閉環によるイミド化、及びアルキルアミンの脱離は赤外吸収スペクトルより確認した。

【0077】

実施例 1 で用いた反応溶液と同様な反応溶液を調整し、この反応溶液をインクジェット法を用いて前記基板上に実施例 1 と同様なパターンで図 2 のように塗布し、室温で乾燥させた。

この基板を空气中で乾燥後に観察すると、インクジェットによって塗布された

領域のみに図 3 のように透明な薄膜が形成されていることが確認された。

【 0 0 7 8 】

この基板上にパターンニングされた透明薄膜に対して X 線回折分析を行ったところ実施例 1 とほぼ同様な結果が得られ、透明薄膜がヘキサゴナルな細孔構造を有するシリカメソ構造体であることが確かめられた。

このシリカメソ構造体中のメソチャンネルの一軸配向性を定量的に評価するために、実施例 1 と同様に面内 X 線回折分析による評価を行った。

【 0 0 7 9 】

その結果、配向方向の分布は半値幅が約 12° であり、本発明の方法によって、基板上の任意の位置に、任意の形状の、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体を形成できることが確認された。

【 0 0 8 0 】

さらに、この一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体を作成した基板を実施例 1 と同様な方法で焼成したところ、焼成後のシリカメソ構造体の形状には、焼成前と比較して大きな差異は認められなかった。

【 0 0 8 1 】

さらに、焼成後のシリカメソ構造体の形成された基板の X 線回折分析の結果、面間隔 5.9 nm の回折ピークが観測され、ヘキサゴナルな細孔構造が保持されていることが確かめられた。

【 0 0 8 2 】

また、赤外吸収スペクトル等の分析により、この焼成後の試料には界面活性剤に起因する有機物成分は残存していないことが確かめられ、メソポーラスシリカが形成されていることが確認された。

【 0 0 8 3 】

焼成後のパターンニングされたメソポーラスシリカに対しても面内 X 線回折分析を行い、 (110) 面回折強度の面内回転角度依存性を調べたところ、配向方向の分布は半値幅が約 12° であり、このことから、本実施例で作成したシリカメソ構造体は、焼成後にも細孔構造の一軸配向性をほぼ完全に保持していることが確かめられた。

【 0 0 8 4 】

よって、これらの結果から、本発明の方法によって、基板上の任意の位置に、任意の形状の、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソポーラスを形成できることが確認された。

【 0 0 8 5 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、配向規制力を持った基板、もしくは任意の基板に高分子化合物の薄膜を形成した後にラビング処理を施すことによって配向規制力を付与した基板、もしくは高分子化合物のLB膜を形成することによって配向規制力を付与した基板に、ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液をペンリソグラフィ法、インクジェット法等の塗布方法で選択的にパターンニングし乾燥させることで、一軸配向性の細孔構造を有し、かつ任意の形状にパターンニングされたシリカメソ構造体及びメソポーラスシリカを得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に用いられるLB膜の成膜装置を示す模式図である。

【図 2】

本発明の実施例で作成した反応溶液塗布パターンを示す模式図である。

【図 3】

本発明の実施例で作成した基板上的透明薄膜のパターンを示す模式図である。

【符号の説明】

- 1 1 水槽
- 1 2 純水
- 1 3 固定バリア
- 1 4 可動バリア
- 1 5 基板
- 1 6 水面上の単分子層
- 2 1 基板
- 2 2 反応溶液塗布パターン

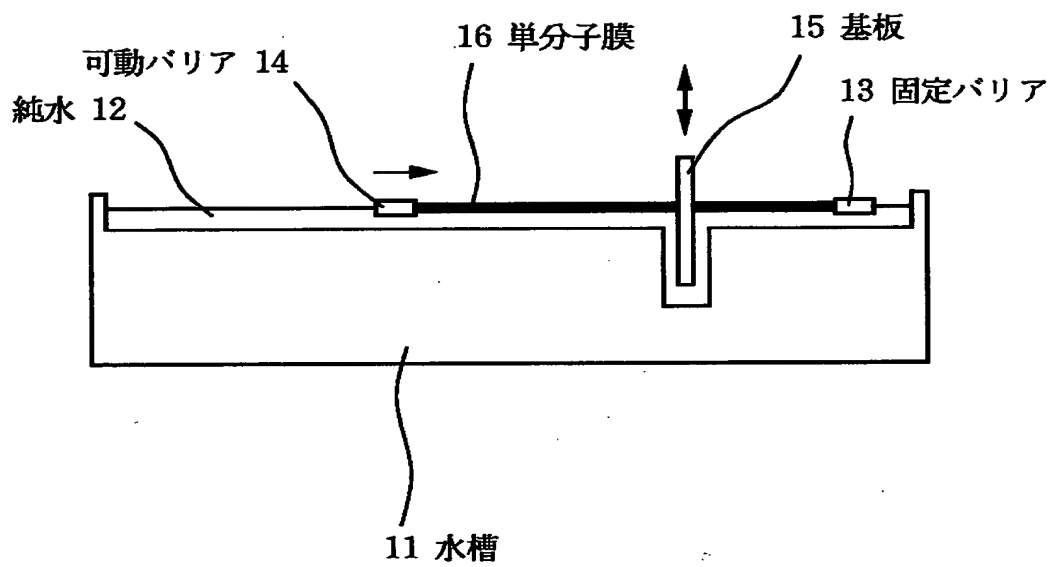
3 1 基板

3 2 透明薄膜パターン

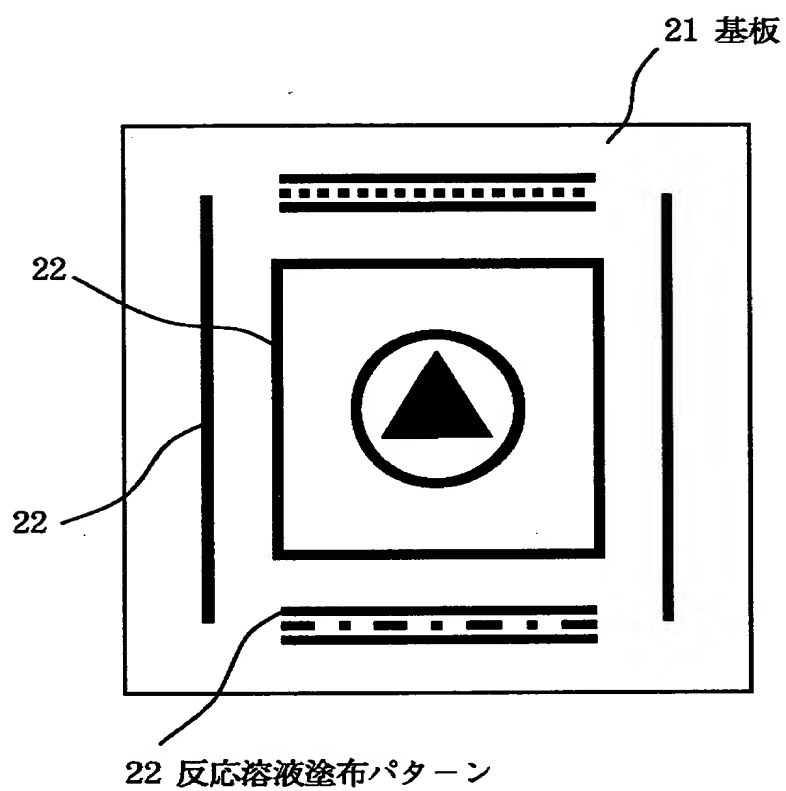
【書類名】

図面

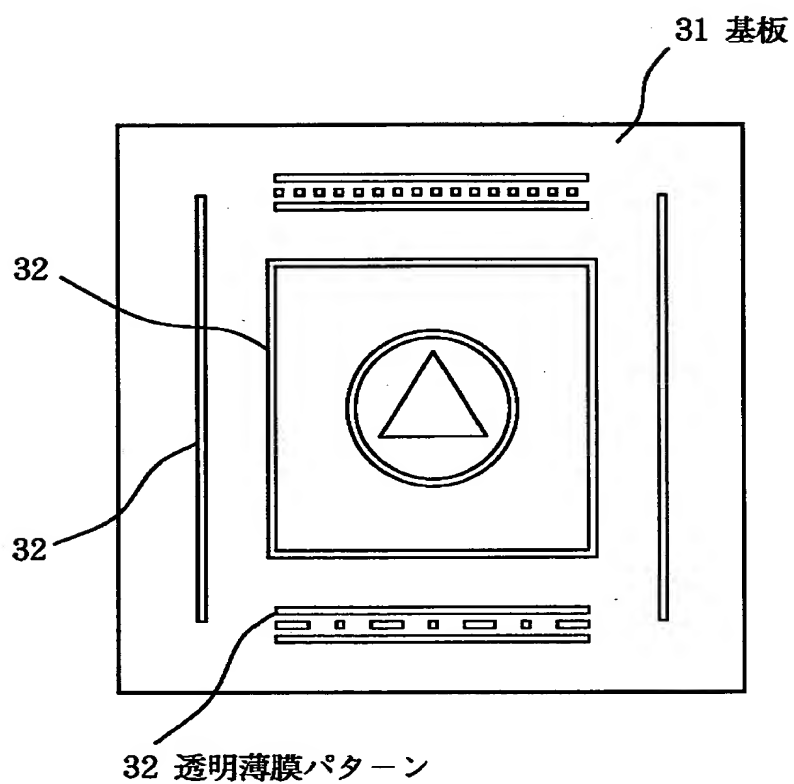
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 一軸配向性の細孔構造を有する連続性、均一性の高い細孔を有するシリカメソ構造体の製造方法を提供する。

【解決手段】 ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液を配向規制力を持った基板上の任意の位置に任意の形状で選択的に塗布する工程と、該基板を乾燥する工程により、パターンニングした一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体を製造する方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名	キヤノン株式会社